

COMPORTAMIENTO DE LA DIETANOLAMINA EN  
DISTINTOS DISOLVENTES NO ACUOSOS

TESIS PROFESIONAL

LUZ MA. GUADALUPE PALACIOS GONZALEZ

México, D. F.

1984



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**UNIVERSIDAD MOTOLINIA**  
**INCORPORADA A LA U. N. A. M.**  
**ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS.**

**COMPORTAMIENTO DE LA DIETANOLAMINA EN  
DISTINTOS DISOLVENTES NO ACUOSOS**

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**  
**QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO**  
**P R E S E N T A**  
**LUZ MA. GUADALUPE PALACIOS GONZALEZ**

**México, D. F.**  
**1964**

*Virgen Santísima te doy las gracias por haberme  
permitido llegar a la culminación de mi carrera*

*Con todo el amor que les profeso a  
a mis queridos padres.*

*Cariñosamente a mis hermanos y tía*

*Con mi sincero agradecimiento al C. Dr. Gustavo  
Vintegra, Director de Higiene Industrial de la S.  
S. A. y al Ing. Químico Raúl Escobar M.  
Jefe del Laboratorio de la misma Institución*

*Con cariño y respeto a la Srita. Q. F. B.  
Ma. del Consuelo Hidalgo*

*A mi Honorable Jurado*

*Al Sr. Don Héctor de la Peña*

**I N D I C E**

- I.- INTRODUCCION**
- II.- GENERALIDADES**
- III.- PARTE EXPERIMENTAL**
- IV.- RESULTADOS**
- V.- OBSERVACIONES**
- VI.- BIBLIOGRAFIAS**



## CAPITULO I

### INTRODUCCION

Es de tomarse en cuenta, el gran interés que actualmente se está dando al estudio del comportamiento de ácidos y bases potenciales, en diferentes disolventes no acuosos, especialmente aquellos casos en que la titulación de los mismos no puede hacerse en agua, bien sea porque su ionización es muy baja, o porque no son suficientemente solubles.

Siendo la Dietanolamina un compuesto muy soluble, considerado como una base débil no titulable en medio acuoso debido a su baja ionización, y considerando también que la Trietanolamina tiene propiedades semejantes, se consideró interesante realizar un trabajo con -- Dietanolamina y hacer un estudio comparativo a los ya realizados con la Trietanolamina.

Sus propiedades son las siguientes:

- 1.- Poseen tres grupos potencialmente activos, (el grupo -- amino y grupos oxhidrilos).

2.- Son compuestos muy solubles, pero de muy baja ionización.

1.- Se consideran bases débiles no titulables en medio acuoso.

Sus propiedades básicas son debidas al grupo amino, que tiene un par de electrones no compartidos en el átomo de nitrógeno. Los grupos alcohol primario tienen propiedades básicas, pero también presentan propiedades ligeramente ácidas debido a que pueden liberar protones substituyendo el hidrógeno por metales.

Son compuestos muy solubles en agua pero su ionización es muy baja, por lo que son bases débiles y no titulables en medio acuoso.

Para el estudio de estos compuestos, se recurrió al uso de disolventes no acuosos los cuales deban presentar una polaridad que permita la ionización de dichos compuestos y seleccionando estos disolventes de acuerdo con las propiedades ácidas o básicas de los compuestos en estudio.

Considerando que la Dietanolamina es un compuesto de carácter básico, se eligieron disolventes de definido carácter ácido, el cloroformo y la metil-etil-cetona.

Seleccionados los disolventes se determinó el pH que tendrá la dietanolamina en la solución clorofórmica y la metil-etil-cetónica a distintas concentraciones y a temperaturas variables, y se calcularon los valores de las constantes de acidez  $K_a$  y de basicidad  $K_b$ .

Esto se consideró interesante pues se pensó que sería diferente al efecto que tendrá cada uno de estos disolventes.

## CAPITULO I I

### GENERALIDADES

Las distintas teorías que existen para la definición de ácidos y bases son varias, y no se oponen entre sí, sino se complementan.

El concepto ácido ha evolucionado a través del tiempo de acuerdo con los estudios realizados al respecto por varios investigadores.

En un principio se clasificaron los ácidos y bases según que actuaran en un sentido o en otro frente a ciertos compuestos llamados indicadores cuyo color difiere según estén en medio ácido o básico. Esta acción se debe a la diferente ionización.

Según la teoría iónica de Arrhenius, ácido es toda sustancia que en solución de iones  $H^+$  y base toda sustancia que en solución da  $OH^-$ . Esto solo es exacto cuando se trata de soluciones acuosas. Cuando se disuelven ácidos o bases en medios no acuosos no se obtienen hidrogeniones ni hidroxiliones, y sin embargo pueden identificarse las reacciones características de sus funciones respectivas como la acción catalítica frente a ciertas reacciones provocadas por-

su carácter ácido o básico.

Acorde con estos resultados, Brønsted ha propuesto una definición más amplia de estas funciones prescindiendo de las cargas.

El define ácido como todo ion, molécula neutra o compuesto que es capaz de suministrar protones, y base todo ion, molécula neutra o compuesto capaz de aceptarlos.

En esta teoría se requiere necesariamente un cambio recíproco de las dos funciones ácido y base, puesto que no puede haber desprendimiento de un protón si no existe en el medio otra sustancia -- que lo fije, esto da como resultado la formación de un nuevo ácido y una nueva base.

La teoría de Brønsted fija un concepto más amplio que permite clasificar como ácido o base gran número de sustancias que no sería posible clasificarlas atendiendo a la teoría de Arrhenius. De la misma manera nos aclara el comportamiento de algunos compuestos que se comportan indistintamente como ácidos o como bases, según que la sustancia frente a la que reaccionan tengan mayor o menor capacidad de aceptar o liberar protones. Por ejemplo, el agua frente a determinados compuestos es capaz de ceder protones comportándose como un ácido y en otros casos puede aceptar protones comportándose como base.

Lo anterior nos indica que el concepto ácido y base no es una característica definida de un compuesto que la tiene si no es una apreciación relativa.

Lewis define como base a todo átomo radical o compuesto rico en electrones que puede compartirlos con otro átomo radical o compuesto, y como ácido a todo átomo radical o compuesto que puede aceptar electrones.

Como se vé esta teoría nos dá una definición diferente pero

no opuesta a la anterior de Brønsted. Según esto el amoniaco sería una base no solo porque de acuerdo con la teoría de Brønsted puede aceptar protones para formar la sal de amonio si no que puede compartir su par de electrones con otro compuesto.

De acuerdo con esta definición se generaliza aún más el concepto ácido-base, ya que comprende del disolvente y la partícula aceptada puede ser protón, ión o molécula cualesquiera.

Hay otro concepto dado por M. Usanovich. El define ácido como toda sustancia que produce cationes, se combina con aniones o forma sales con bases, en otras palabras podría decirse que el ácido es un catión donador o un receptor de electrones o un oxidante, y base la define como toda sustancia que produce aniones o suministra electrones o se combina con cationes.

Por lo que se ve esta definición está de acuerdo con las teorías anteriores.

Debido a estas consideraciones actualmente se ha despertado un gran interés por el estudio del comportamiento de ciertos compuestos como ácidos y bases potenciales en disolventes no acuosos; se observó que diferentes compuestos solubles o no en agua, pero que puestos frente a ella sufren una ionización muy baja o no se ionizan, por lo cual no pueden ser valorados en medio acuoso.

Esto dió origen al estudio de dichos compuestos en disolventes no acuosos pero cuya estructura les dé cierta polaridad que permita la ionización de los compuestos en estudio, seleccionando los disolventes de acuerdo con las propiedades ácidas o básicas de dichos compuestos.

En las moléculas de los solventes, la distribución de las cargas positivas o negativas provenientes de los protones y electro -

neas pueden estar distribuidas de una manera asimétrica o de una forma simétrica dando lugar a dos clases de solventes: Los polares, en los que la distribución asimétrica de las cargas permite la formación de dos polos, el negativo y el positivo; y los no polares en las que la distribución simétrica de las cargas, da como resultado una carga homogénea.

En los solventes con moléculas dipolares, éstas se mantienen unidas por la fuerza de atracción entre sus polos opuestos, por esta misma razón todos los líquidos polares se mezclan entre sí y por lo mismo todo soluto polar se disuelve en los solventes polares.

Cuando se disuelve un soluto polar en un líquido que también lo es, las moléculas del soluto son atraídas por las moléculas del disolvente.

Todo lo contrario sucede al tratar de mezclar dos líquidos: uno polar y otro no polar, que no son miscibles, o al tratar de disolver un soluto no polar en un solvente polar o viceversa que los hace insolubles.

El agua es un líquido polar pues sus moléculas presentan dos polos y por lo tanto disuelven solutos polares, y dan mezclas homogéneas con todos los líquidos polares.

Todos los hidrocarburos derivados del petróleo y del alquitrán de hulla son sustancias no polares, por lo que son insolubles en agua, en cambio se disuelven en otros líquidos como el tetracloruro de carbono, éter, sulfuro de carbono, etc.

La Dietanolaamina es un compuesto de gran importancia en la actualidad, esta importancia depende de sus innumerables aplicaciones en distintos aspectos en la industria, por lo que su estudio desde el punto de vista de sus grupos funcionales y de los elementos que la --

constituyen es de gran interés.

Si observamos su fórmula vemos que tiene dos radicales alcohólicos y un grupo amino secundario. Los grupos oxhidrilo de los radicales pueden en ciertos casos ceder protones y tendrían entonces carácter ácido, pero también pueden substituir esos oxhidrilos y tener entonces carácter alcalino.

Además los átomos de oxígeno tienen dos pares de electrones no compartidos, lo que le confiere marcado carácter alcalino, y en especial este carácter se debe a que es una amina secundaria.

Considerando pues que predomina este carácter básico se eligieron para su estudio disolventes de definido carácter ácido: Cloroformo y metil-etil-cetona.

La metil-etil-cetona en su forma tautómera enólica puede comportarse como ácido pues tiene un grupo oxhidrilo unido a un carbono que lleva una doble ligadura. El cloroformo es un solvente de carácter ácido pues tiene un hidrógeno substituíble.

Una vez elegidos los disolventes se determinaron las constantes  $K_a$  y  $K_b$ , como se explica en el capítulo siguiente.

$K_a$  es la constante de acidez de una substancia. Su valor indica la intensidad de su disociación, al aumentar indica que el compuesto es fuertemente disociado; un valor muy bajo indica que el compuesto es muy débil como ácido.

$K_b$  es la constante de disociación de una base. Si un compuesto presenta el valor de  $K_a$  muy alto, presentará muy bajo el de  $K_b$  y reciprocamente.

Al determinar los valores de  $K_a$  y  $K_b$  de un compuesto podremos saber si actúa preferentemente como ácido o como base.

### CAPITULO III

#### PARTE EXPERIMENTAL

Se prepararon soluciones clorofórmicas y cotónicas de dietanolamina a diferentes concentraciones, partiendo de una solución .3M, y .025 M de las cuales se fueron haciendo diluciones para obtener submúltiplos, .3, .03, .01, .05, etc.

Obtenidas las diluciones se determinó el pH a cada una haciendo cada determinación a diferentes temperaturas tomando 5 lecturas de cada una y haciendo un promedio de éstas.

Las determinaciones de pH se hicieron en un medidor de pH -- Beckman Modelo G.

El medidor de pH consta de dos electrodos, uno de calomel y otro de vidrio. El electrodo de vidrio consiste en un sistema electroquímico  $Ag/AgCl/HCl$ . El elemento activo de este electrodo es una fina membrana de vidrio, que actúa como intercambiadora de iones, la que pone en contacto dos líquidos de diferente concentración de iones hidrógeno lo que origina que se produzca una diferencia de potencial entre ambos lados de la membrana, la cual es proporcional a la diferen -



cia de pH entre ambos líquidos. El líquido contenido dentro de la membrana es una solución de pH conocido y el líquido externo es la solución cuyo pH se va a medir. La diferencia de potencial producida se lee en una escala directamente en unidades de pH. El electrodo de vidrio debe tener un potencial prácticamente constante llamado potencial de asimetría del orden de 10 mv, y esto depende de la composición del vidrio de la membrana, de la forma de la membrana de la manera como se hizo y los cambios que pueda sufrir con el tiempo por lo que es necesario estandarizar el electrodo antes de las determinaciones con una solución buffer de pH conocido.

El electrodo del calomel consiste en un sistema electroquímico  $Hg/Hg_2Cl_2$  en una solución saturada de KCl, por medio de la cual se pone en contacto el electrodo con la muestra.

Este electrodo es una semicelda del sistema, y da un potencial (Potencial de referencia) en proporción al cual es medido el potencial del electrodo de vidrio.

Los cálculos se hicieron de la siguiente manera:

Por definición sabemos que el pH es el logaritmo negativo de la concentración de iones hidrógenos.

$$\text{pH} = -\log (\text{H}^+) \text{ ó } (\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} \quad \text{----- (1)}$$

Ya obtenida la concentración de iones hidrógeno calculamos la constante de disociación K, que en este caso tratándose del cloroformo que es el solvente, tendríamos que:



Esta ecuación la consideramos reversible y por consiguiente sujeta a la ley general del equilibrio químico, la ecuación de equilibrio será:

$$K = \frac{(\text{H}^+) (\text{Cl}_3\text{C}^-)}{(\text{HCCl}_3)} \quad \text{----- (3)}$$

Como por cada protón se debe liberar un ión  $\text{Cl}_3\text{C}^-$  su concentración debe ser igual. Por consiguiente la fórmula queda:

$$K = \frac{(\text{H}^+)^2}{(\text{HCCl}_3)} \quad \text{----- (4)}$$

La lectura hecha en el potenciómetro es muy pequeña con respecto a la concentración del cloroformo, tanto que esta la podemos considerar constante.

La representación de la ecuación será:

$$K_d = (H^+)^2 \quad \text{----- (5)}$$

Expresión semejante de la  $K_w$  del agua.

$$pK_d = - 2 \log_{10} (H^+) \quad \text{----- (6)}$$

A 20 C se encontró que el cloroformo da un pH de 6. Por lo tanto la concentración de iones hidrógeno es de  $1 \times 10^{-6}$ .

$$(H^+) = 1 \times 10^{-6} \quad \text{----- (7)}$$

$$K_d = 1 \times 10^{-12} \quad \text{----- (8)}$$

Para obtener la ecuación de la cual se pudiera deducir el valor de la constante de la basicidad y acidez de la dietanolamina y por consiguiente calcular el  $pK_a$  y el  $pK_b$ , se hizo por medio de la siguiente consideración.

El cloroformo da una lectura de pH 6, por consiguiente debetener cierta ionización la cual expresamos en la ecuación 2, por lo tanto tenemos que:



$$K_a = \frac{(R_2NH_2^+) (Cl_3C^-)}{(R_2NH)}$$

Que por la misma razón que explicamos en la ecuación 4 tenemos que:

$$K_a = \frac{(R^+)^2}{(R_2NH)} \quad \text{----- (11)}$$

Y que:

$$pK_b = 2pH - \log_{10} (R_2NH) \quad \text{----- (12)}$$

Tenemos también que:

$$pK_a + pK_b = pK_d \quad \text{----- (13)}$$

De esta ecuación podemos despejar a  $pK_b$  que no se conoce y tendremos:

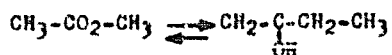
$$pK_b = pK - pK_a \quad \text{----- (14)}$$

Por consiguiente:

$$pK_b = - \log_{10} K_b \quad \text{----- (15)}$$

$$K_b = 10^{-pK_b} \quad \text{----- (16)}$$

El mismo raciocinio se aplica a la metil-etil-cetona, la -- cual podemos considerar existe en equilibrio entre sus dos formas tautómeras:



Al determinar el pH de la metil-etil-cetona, se encontró -- una diferencia de potencial que corresponde a un pH 6.5, es decir, -- que debe haber una concentración de iones de hidrógeno pequeña pero -- real, igual a  $1 \times 10^{-6.5}$ . Como en este caso la concentración en el ca -- tión es igual a la concentración del anión, y también la concentra -- ción de los productos de disociación es muy pequeña en relación a la -- concentración de moléculas no disociadas, ésta última la podemos con -- siderar constante y por lo tanto podemos hablar también de una cons -- tante  $K_d$  comparable a la  $K_w$  del agua a la temperatura de 20°C a la -- cual se hizo la determinación del valor de ésta constante para la me -- til-etil-cetona es de:

$$K_d = 1 \times 10^{-13}$$

Los valores obtenidos se encuentran en las tablas A y B y -- las curvas de variación para las constantes  $K_a$  y  $K_b$  se encuentran en -- las gráficas I, II, III, IV.

Se hizo una comparación con los resultados obtenidos en la -- Trietanolamina por A.E. Aguilar (U.I.A.) tesis profesional.



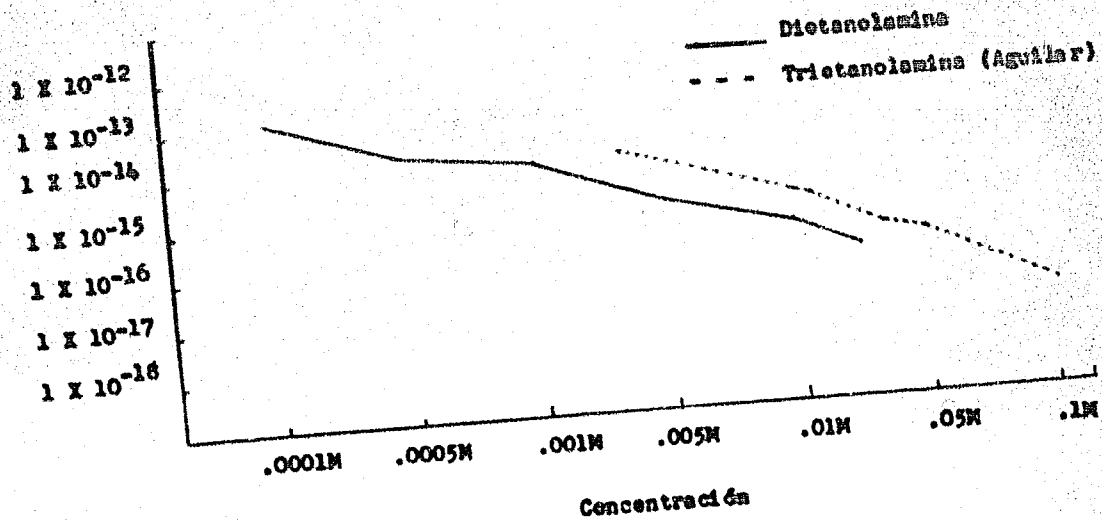


CAPITULO IV  
RESULTADOS



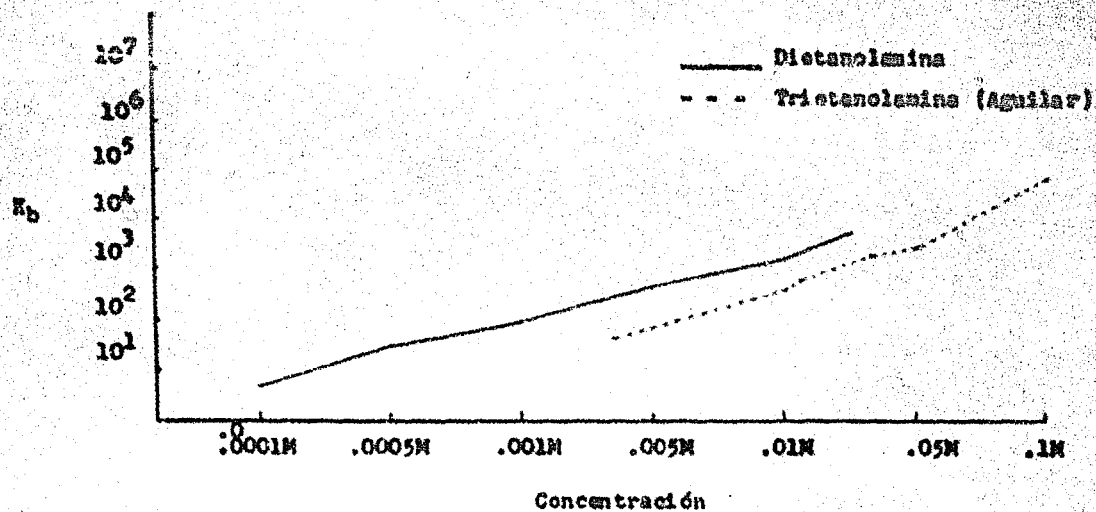
GRAFICA No. I

Cloroformo  
Valor de  $E_{20}$ /Concentración



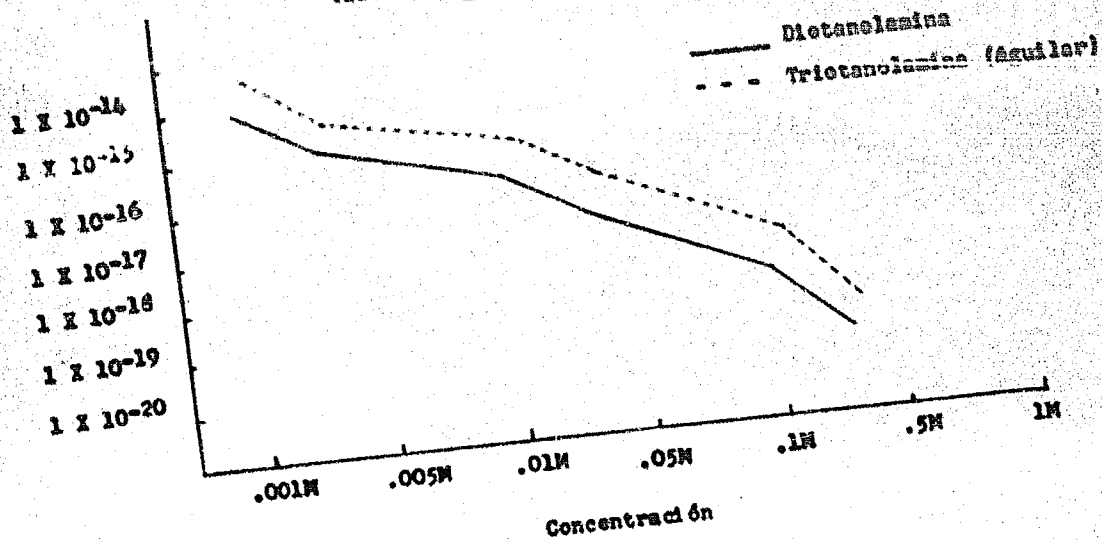
GRAFICA No. II

Cloroformo  
Valor de  $K_b$ /Concentración



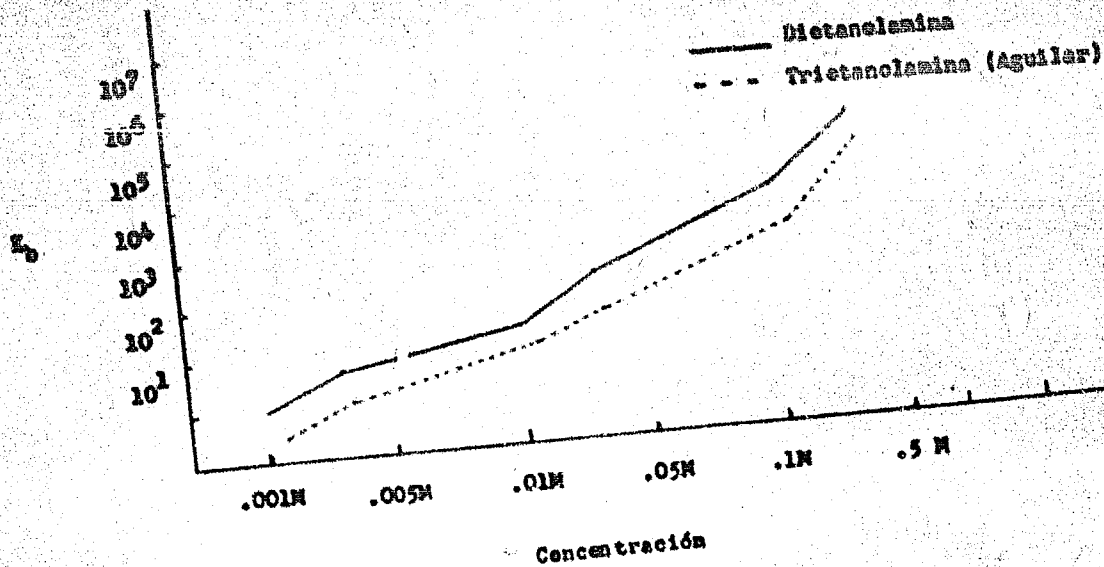
GRAFICA No. III

Metil-etil-cetona  
Valor de  $K_a$ /Concentración



GRAPICA No. IV

Metil-etil-cetona  
Valor de  $K_p$ /Concentración



## CAPITULO V

### OBSERVACIONES

- 1.- De los valores obtenidos y que están indicados en las tablas A y B, se observa que:
  - a).- Cuando la dietanolamina se disuelve en cloroformo -- los valores varían con el aumento de la temperatura y la concentración siendo con ésta mayor el cambio -- que con la temperatura.
  - b).- Cuando se disuelve la dietanolamina en metil-etil-cetona, se observa el mismo efecto que para el cloroformo.
- 2.- Cuando la dietanolamina se disuelve en cloroformo, se observa que el valor de  $E_a$  calculado en la forma que se hizo, es decir sin considerar la actividad iónica, -- sufre un descenso paulatino a medida que aumenta la -- concentración indicando que la molécula va estando -- menos disociada, de lo que podemos interpretar, que como ya es sabido al aumentar la concentración, disminuye -- la actividad.

a).- La misma observación puede hacerse cuando se disuelve en metil-etil-cetona.

b).- Si se compara el comportamiento de la dietanolamina -- con el observado por Aguilar con la trietanolamina vemos que es muy similar, ambas aminas presentan menor actividad al aumentar la concentración y los valores obtenidos para  $K_a$  y  $K_b$  son comprobables.

Esta similitud puede observarse mejor en la gráfica que -- representa la variación en el valor de las constantes al modificar -- la concentración.

## CAPITULO VI

### BIBLIOGRAFIA

Fisler y Fisler  
Química Orgánica. 2a. Edición.  
Editorial Grijalbo, S.A.  
Pág. 272  
México, D.F.

H. Jermain Creighton  
Electro Chemistry  
Fourth-Edition  
John Wiley Sons. Ind.  
New York  
Pág. 361.- Año 1951

Babor-Ibars  
Química Orgánica  
4a. Edición  
Editora Nacional Edinal, S. de R.L.  
Pág. 594-662  
México, D.F. 1962.

S. Glasstone  
Química-Física  
1a. Edición  
Editora Aguilar  
Pág. A74-A75  
Madrid 1960

Morrison and Boyd.  
Organic Chemistry  
Allyn and Bacon Inc  
Pag. 544  
Boston 1959

Synthetic Organic Chemicals  
Unión Carbide y Carbon Corporation  
Pág. 91.- Año 1952.  
México, D.F.

West H.  
Physical Chemistry  
The Macmillan Company  
Pág. 131-175  
New York 1948

Jamen Briant C y Albert Harold B.  
Chemistry of Organic Compounds  
Edition Mac Millan Co. London  
Fifth Edition  
Pág. 148.- Año 1953.

A.E. Aguilar  
Tesis Profesional  
Comportamiento de la Trietanolamina  
en medio no-acuoso.  
Escuela de Ciencias Químicas  
Universidad Iberoamericana.  
México, D.F. (1963)